

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 776 228

(21) N° d'enregistrement national :

98 03571

(51) Int Cl<sup>6</sup> : B 32 B 27/08, B 32 B 27/32, 1/00, B 60 K 15/03

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.03.98.

(71) Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme belge  
— BE.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.09.99 Bulletin 99/38.

(72) Inventeur(s) : VAN SCHAFTINGEN JULES JOSEPH  
et DUPONT SERGE.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(74) Mandataire(s) : SOLVAY SA.

(54) CORPS CREUX MULTICOUCHE EN MATIERE THERMOPLASTIQUE.

(57) L'invention concerne un corps creux multicouche en  
matière thermoplastique, comprenant au moins une couche  
comportant une résine barrière, adjacente à au moins une  
couche constituée d'un mélange comprenant au moins une  
polyoléfine et au moins une polyoléfine fonctionnalisée, et  
dont ladite polyoléfine fonctionnalisée comprend des unités  
monomériques fonctionnelles choisies parmi les acides car-  
boxyliques, les diacides carboxyliques et les anhydrides  
correspondants auxdits diacides.

FR 2 776 228 - A1



Corps creux multicouche en matière thermoplastique

La présente invention concerne un corps creux multicouche en matière thermoplastique.

Les techniques d'extrusion et de moulage des matières plastiques permettent la réalisation d'articles très divers, notamment de corps creux utilisables dans de nombreuses applications. Beaucoup de ces applications nécessitent que le corps creux concerné possède une bonne imperméabilité vis-à-vis du fluide qu'il est destiné à contenir. Il est donc bien connu de réaliser des corps creux multicouches possédant au moins une couche structurale réalisée en matière plastique présentant notamment de bonnes propriétés mécaniques et au moins une couche remplissant la fonction d'imperméabilisation. Cette couche est généralement réalisée en une matière thermoplastique présentant les propriétés barrières recherchées.

Parmi les matières thermoplastiques utilisables dans la ou les couches structurales, les polyoléfines sont parmi les plus couramment utilisées. Or, il se fait que les polyoléfines usuelles ne présentent pratiquement aucune adhésivité vis-à-vis des résines barrières usuelles, ce qui conduit à des articles peu résistants au délaminate. La solution classique à ce problème réside dans l'utilisation d'une couche de résine adhésive interposée entre la couche de résine barrière et la couche de polyoléfine.

L'addition de couches intermédiaires supplémentaires présente cependant des inconvénients techniques et économiques certains, notamment étant donné le fait que chaque type de résine employé nécessite sa propre extrudeuse.

Un essai de solution de ce problème est présenté dans le brevet US-A-5 618 599 où il est décrit un multicouche comprenant une couche barrière et une couche de polyoléfine, sans couche d'adhésif distincte, et où l'adhésif est mélangé de préférence à la résine barrière, l'adhésif étant constitué d'une polyoléfine possédant un taux de greffage élevé en polycaprolactone ou polyméthacrylate de méthyle ou polyacrylate de vinyle.

Les niveaux d'adhésion obtenus de cette façon sont cependant assez faibles vis-à-vis des niveaux d'adhésion obtenus classiquement par interposition d'une couche d'adhésif.

La présente invention a dès lors pour objet un corps creux multicouche en matière thermoplastique, sans couches d'adhésif, et présentant de bonnes propriétés barrières et une résistance élevée au délamination.

Dès lors, la présente invention concerne un corps creux multicouche en matière thermoplastique, comprenant au moins une couche comprenant une résine barrière, adjacente à au moins une couche constituée d'un mélange comprenant au moins une polyoléfine et au moins une polyoléfine fonctionnalisée, qui se caractérise en ce que ladite polyoléfine fonctionnalisée comprend des unités monomériques fonctionnelles choisies parmi les acides carboxyliques, les diacides carboxyliques et les anhydrides correspondants auxdits diacides.

Par corps creux multicouche, on désigne tout corps creux dont la paroi possède au moins deux couches adjacentes consistant essentiellement en des matières thermoplastiques différentes.

L'édit corps creux peut être obtenu notamment par moulage ou par coextrusion. D'excellents résultats ont été obtenus par moulage, dans le cas d'un corps creux de longueur finie.

Une opération de moulage utilisable pour la fabrication d'un corps creux de longueur finie conforme à l'invention peut être de toute nature, pour autant qu'elle comprenne l'utilisation d'un moule déterminant la forme du corps creux. Cette opération de moulage peut être réalisée, par exemple, au départ d'une préforme ou directement par introduction de la matière thermoplastique gélifiée dans le moule.

L'opération de moulage peut aussi être couplée, notamment, à une opération de soufflage. Elle peut aussi être suivie par une étape d'assemblage ultérieure, notamment par soudage. Si l'opération de moulage est effectuée au départ d'une préforme, celle-ci peut-être obtenue, notamment par coextrusion ou coinjection.

De très bons résultats ont été obtenus en utilisant le moulage par coextrusion-soufflage et le moulage par coinjection-soudage. De préférence, le corps creux multicouche est réalisé par coextrusion-soufflage. Dans ce dernier cas, on peut aussi bien utiliser une technique d'extrusion continue qu'une technique d'extrusion à accumulation ou une technique d'extrusion séquentielle, toutes techniques bien connues de l'homme du métier.

Par matière thermoplastique, on désigne tout polymère thermoplastique, y compris les élastomères thermoplastiques, ainsi que leurs mélanges. On désigne par le terme "polymère" aussi bien les homopolymères que les copolymères

(binaires ou ternaires notamment), par exemple les copolymères à distribution aléatoire, les copolymères séquencés, les copolymères à blocs, les copolymères greffés, etc.

La résine barrière utilisable dans le cadre de l'invention peut être de toute nature connue de l'homme du métier, pour autant qu'il s'agisse d'un polymère ou copolymère compatible avec la technique de moulage considérée. Il peut aussi s'agir d'un mélange de différentes résines barrières. Parmi les résines utilisables, 5 citons notamment les polyamides ou copolyamides, ou les copolymères statistiques d'éthylène et d'alcool vinylique. Des résultats très intéressants ont été 10 obtenus dans le cas où la résine barrière est un copolymère statistique d'éthylène et d'alcool vinylique.

La couche comprenant la résine barrière peut comprendre encore certains additifs bien connus de l'homme du métier, polymériques ou non, comme des 15 stabilisants, lubrifiants, ... . De façon avantageuse, la couche comprenant la résine barrière ne comprend pas de polyoléfine fonctionnalisée telle que définie ci-après.

De façon préférée, la couche comprenant la résine barrière est essentiellement constituée de la résine barrière.

Dans le cadre de la présente invention, la couche comprenant la résine barrière est adjacente à au moins une couche constituée d'un mélange comprenant 20 au moins une polyoléfine et au moins une polyoléfine fonctionnalisée.

Outre la ou les polyoléfines et la ou les polyoléfines fonctionnalisées, le mélange peut comprendre encore certains additifs bien connus de l'homme du métier, polymériques ou non, comme des stabilisants, lubrifiants, ... .

De façon préférée, ledit mélange est essentiellement constitué d'au moins 25 une polyoléfine et d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée.

Par polyoléfine, on entend désigner tout homopolymère d'oléfine, tout copolymère contenant au moins deux oléfines différentes et tout copolymère comprenant au moins 50 % en poids d'unités dérivées d'oléfines. Plusieurs polyoléfines peuvent également être utilisées dans le mélange. Plus 30 particulièrement, le mélange peut contenir une certaine proportion de polyoléfine recyclée en complément de la polyoléfine vierge, ou encore une certaine proportion de mélange de résines recyclées provenant du broyage de chutes obtenues à différentes étapes de la fabrication du corps creux multicouche.

De façon préférée, la polyoléfine est un polyéthylène. De très bons résultats 35 ont été obtenus avec un polyéthylène de haute densité.

Par polyoléfine fonctionnalisée, on entend désigner toute polyoléfine comprenant, en plus des unités dérivées d'oléfines, des unités monomériques fonctionnelles. Ces unités monomériques fonctionnelles peuvent être incorporées dans la polyoléfine, soit dans la chaîne principale, soit dans les chaînes latérales.

5 Elles peuvent également être incorporées directement dans le squelette desdites chaînes principales et latérales, par exemple par copolymérisation d'un ou de plusieurs monomères fonctionnels avec le ou les monomères oléfiniques, ou encore résulter du greffage d'un ou de plusieurs monomères fonctionnels sur lesdites chaînes ultérieurement à la fabrication de la polyoléfine. Dans ce cas, le

10 mélange de polyoléfine et de polyoléfine fonctionnalisée peut notamment être réalisée en une étape unique, par mise en oeuvre réactive lors de l'étape de gélification inclue dans le procédé de fabrication du corps creux.

Plusieurs polyoléfines fonctionnalisées peuvent également être utilisées dans le mélange.

15 Dans le cadre de la présente invention, les unités monomériques fonctionnelles sont choisies parmi les acides carboxyliques, les diacides carboxyliques et les anhydrides correspondants auxdits diacides. Ces unités proviennent donc en général de la copolymérisation ou du greffage d'au moins un monomère insaturé possédant ces mêmes fonctions. Comme exemple de

20 monomères utilisables, citons notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'anhydride fumrique, l'anhydride itaconique. De préférence, les unités monomériques fonctionnelles proviennent de la copolymérisation ou du greffage d'anhydride maléique.

25 Les polyoléfines fonctionnalisées ainsi décrites sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement.

Dans le cas où la polyoléfine est un polyéthylène, il est particulièrement avantageux que la polyoléfine fonctionnalisée soit un polyéthylène greffé au moyen d'anhydride maléique, c'est-à-dire que les unités monomériques fonctionnelles proviennent du greffage d'anhydride maléique sur un polyéthylène.

30 La demanderesse a constaté qu'il était également avantageux que la teneur en unités monomériques fonctionnelles de la polyoléfine fonctionnalisée soit au moins égale à 0,4 % en poids (par rapport au poids de la polyoléfine fonctionnalisée). De manière plus avantageuse, cette teneur est au moins égale à 0,7 % en poids. De manière encore plus avantageuse, elle est au moins égale à 1,0 % en poids.

De même, il est avantageux que la teneur en unités monomériques fonctionnelles de la polyoléfine fonctionnalisée soit au plus égale à 15 % en poids. De manière plus avantageuse, cette teneur est au plus égale à 10 % en poids. De manière encore plus avantageuse, elle est au plus égale à 5,0 % en poids.

5 Dans le mélange, la teneur en polyoléfine fonctionnalisée est de préférence supérieure ou égale à 0,5 % en poids. De manière davantage préférée, elle est supérieure ou égale à 1,5 % en poids.

10 De même, la teneur du mélange en polyoléfine fonctionnalisé est de préférence inférieure ou égale à 20 % en poids. De manière davantage préférée, elle est inférieure ou égale à 10 % en poids. De façon encore davantage préférée, elle est inférieure ou égale à 7 % en poids.

15 Le corps creux multicouche selon l'invention peut éventuellement comprendre une ou plusieurs couches supplémentaires, par exemple une couche de polyoléfine seule, vierge ou recyclée ou en mélange de polyoléfine vierge et recyclée. De façon avantageuse, le corps creux comprend au moins une couche comprenant une résine recyclée.

20 De bons résultats ont été obtenus sans interposition de couches supplémentaires essentiellement constituées de résine usuellement employée comme adhésif.

25 Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du corps creux multicouche conforme à l'invention, celui-ci est constitué de trois couches: une couche comprenant une résine barrière, et deux couches adjacentes, constituées chacune d'un mélange comprenant au moins une polyoléfine et au moins la polyoléfine fonctionnalisée telle que décrite ci-dessus.

30 Dans un autre mode de réalisation très avantageux du corps creux multicouche conforme à l'invention, celui-ci est constitué de quatre couches. Celles-ci sont, de l'intérieur vers l'extérieur: (a) une couche constituée d'un mélange comprenant au moins une polyoléfine vierge et au moins la polyoléfine fonctionnalisée, (b) une couche comprenant une résine barrière, (c) une couche constituée d'un mélange comprenant au moins la polyoléfine fonctionnalisée et une polyoléfine recyclée, celle-ci pouvant provenir notamment du broyage de chutes obtenues à différentes étapes de la fabrication du corps creux multicouche, et (d) une couche comprenant une polyoléfine vierge.

35 Le corps creux multicouche conforme à l'invention peut être utilisé dans de nombreuses applications différentes, notamment en vue de transporter ou de contenir différents types de fluides, sous forme de tube ou de flacon tels que

bouteille ou réservoir. Particulièrement, il peut être utilisé dans le domaine des véhicules automobiles, notamment sous forme de réservoir à carburant ou de tubulure de remplissage pour réservoir à carburant. D'excellents résultats ont été obtenus dans le cas d'une tubulure de remplissage pour réservoir à carburant.

5 Dans les exemples ci-dessous, les exemples 1R, 2R et 9R sont des exemples de référence, non conformes à l'invention. Les autres exemples illustrent de façon non limitative différents modes de réalisation particuliers de l'invention.

Dans les exemples, nous employons les conventions suivantes:

- PE: polyéthylène;
- 10 - PEHD: polyéthylène de haute densité;
- AM: anhydride maléique;
- PEgAM: polyéthylène greffé au moyen d'anhydride maléique;
- EVOH: copolymère statistique d'éthylène et d'alcool vinylique;
- PA: polyamide;
- 15 - essence de type M0: "CEC legislative fuel RF08-A-85" selon la dénomination de la firme HALTERMANN GmbH;
- essence de type TF1: mélange de 90 % par volume d'essence de type M0 et de 10 % d'éthanol.
- sauf indication contraire, les compositions sont données en pourcentage en 20 poids.

Exemple 1R:

Des flacons tricouches d'une contenance de 1 litre ont été produits par coextrusion-soufflage au moyen d'une machine BEKUM® BM303. Les températures d'extrusion de chaque couche étaient de  $226 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les 25 caractéristiques de ces trois couches étaient les suivantes:

- couche interne et couche externe: PEHD ELTEX® RS B 714 de SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM, de Melt Index valant 0,15 g/10 min. (5,0 kg, 190°C). épaisseur moyenne: environ 1100  $\mu\text{m}$ ;
- 30 - couche centrale: mélange comprenant 96,5 % d'EVOH EVAL® EP-F 101A et 3,5 % d'un premier type de PEgAM, contenant 1,2 % d'AM et de Melt Index valant 1 à 2 g/10 min. (2,16 kg, 190°C) épaisseur moyenne: environ 165  $\mu\text{m}$ ;

35 L'adhésion entre les couches de PEHD et la couche centrale a été mesurée sur des échantillons de 15 mm de large découpés longitudinalement dans la paroi des flacons. La mesure a été effectuée selon la norme ASTM D1876 (version

1995), en employant une vitesse de traction de 100 mm/min et en effectuant une moyenne sur trois échantillons par produit.

L'adhésion a été également mesurée après que le flacon ait été rempli, et gardé pendant 6 mois à 40 °C, avec une essence normalisée de type TF1.

5 Pour certains des exemples suivants, la perméabilité des flacons vis-à-vis de cette même essence, ou d'une essence normalisée sans éthanol (type M0), a aussi été mesurée par perte de poids pendant le séjour à 40°C.

Exemple 2R:

10 L'exemple 1R a été reproduit, à l'exception du fait que la couche centrale contenait 50,0 % du même PEgAM.

Exemple 3:

15 L'exemple 1R a été reproduit, à l'exception du fait que la couche centrale ne contenait pas de PEgAM et que les deux couches de PEHD contenaient chacune 3,5 % d'un deuxième type de PEgAM, contenant de 0,1 à 0,2 % d'AM et de Melt Index valant 1 à 1,4 g/10 min. (2,16 kg, 190°C).

Exemple 4:

L'exemple 3 a été reproduit, à l'exception du fait que les deux couches de PEHD contenaient chacune 3,5 % d'un troisième type de PEgAM, contenant 0,4 % d'AM et de Melt Index valant 1,5 g/10 min. (2,16 kg, 190°C).

20 Exemple 5:

L'exemple 3 a été reproduit, à l'exception du fait que les deux couches de PEHD contenaient chacune 3,5 % d'un quatrième type de PEgAM, contenant 0,7 % d'AM et de Melt Index valant 0,2 g/10 min. (2,16 kg, 190°C).

Exemple 6:

25 L'exemple 3 a été reproduit, à l'exception du fait que les deux couches de PEHD contenaient chacune 3,5 % du premier type de PEgAM.

Exemple 7:

30 L'exemple 3 a été reproduit, à l'exception du fait que les deux couches de PEHD contenaient chacune 3,5 % d'un cinquième type de PEgAM, contenant 1,7 % d'AM et de Melt Index valant 0,2 g/10 min. (5,0 kg, 190°C).

Exemple 8:

Des flacons bicouches d'une contenance de 1 litre ont été produits par coextrusion-soufflage au moyen d'une machine BEKUM® BM303. Les caractéristiques de ces couches étaient les suivantes:

- couche externe: mélange comprenant 96,5 % de PEHD (même type que pour les exemples précédents) et 3,5 % du premier type de PEgAM  
épaisseur moyenne: environ 1500 µm, température d'extrusion: 240°C;
- couche interne: PA (obtenu par séparation des granules de PA d'un mélange de  
5 granules d'une résine SELAR® RB920)  
épaisseur moyenne: environ 520 µm, température d'extrusion: 255°C.

10 L'adhésion entre la couche de PEHD et la couche de PA a été mesurée comme pour les exemples précédents, excepté que la vitesse de traction était de 50 mm/min. La perméabilité a été mesurée comme pour les exemples précédents.

10 Exemple 9R:

Des flacons tricouches d'une contenance de 1 litre ont été produits par coextrusion-soufflage au moyen d'une machine BEKUM® BM303. Les caractéristiques de ces couches étaient les suivantes:

- couche externe: PEHD (même type que pour les exemples précédents)  
épaisseur moyenne: environ 1500 µm, température d'extrusion: 240°C;
- couche intermédiaire: couche adhésive constituée essentiellement du premier type de PEgAM  
épaisseur moyenne: 250µm, température d'extrusion: 210°C;
- couche interne: PA (même type que dans l'exemple 8)  
épaisseur moyenne: environ 160 µm, température d'extrusion: 255°C.

20 L'adhésion et la perméabilité ont été mesurées comme pour l'exemple 8.

Exemple 10:

Un tube tricouche de 32 mm de diamètre extérieur a été coextrudé à une température matière de 215°C. Les caractéristiques de ces couches étaient les suivantes:

- couche interne: mélange comprenant 96,5 % de PEHD ELTEX® TUB171 de SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM, de Melt Index valant 0,85 g/10 min (5,0 kg, 190°C) et 3,5 % du PEgAM du cinquième type (cf. exemple 7)  
épaisseur moyenne: environ 1310 µm;
- couche centrale: EVOH EVAL® EP-F 101A  
épaisseur moyenne: environ 120 µm;
- couche externe: même nature que la couche interne  
épaisseur moyenne: environ 1240 µm.

35 Des sections de 75 cm de ce tube ont été découpées, obturées aux extrémités et remplies à 90 % d'essence de type M0 ou TF1. La perméabilité du

5 tube a été mesurée par perte de poids à 40°C. L'adhésion entre la couche interne de PEHD et la couche barrière a été mesurée de la même manière que pour les exemples 1R à 7 (avant contact avec de l'essence). D'autres sections ont été remplies à 50 % par de l'essence de type M0 et maintenues ainsi à 40°C pendant 3 mois. Des échantillons de la paroi de ces sections ont été prélevées à la fois dans la zone inférieure, en contact avec le liquide et dans la zone supérieure, en contact avec la vapeur d'essence, et soumises à des mesures d'adhésion comme ci-dessus.

Exemple 11:

10 Un tube tricouche de 32 mm de diamètre extérieur a été coextrudé à une température matière de 215°C. Les caractéristiques de ces couches étaient les suivantes:

15 - couche interne: mélange comprenant 80 % de PEHD HOSTALEN® GM9350C, de Melt Index valant 0,2 g/10 min (21,6 kg, 190°C), avec une teneur de 10 % en noir de carbone, et 20 % du PEgAM du cinquième type (cf. exemples 7 et 10)  
épaisseur moyenne: environ 1360 µm;

- couche centrale: EVOH EVAL® EP-F 101A  
épaisseur moyenne: environ 130 µm;

- couche externe: même nature que la couche externe de l'exemple 10  
épaisseur moyenne: environ 1390 µm.

20 L'adhésion et la perméabilité ont été mesurées comme pour l'exemple précédent.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

Exemple	PEGAM dans:	Teneur du PEGAM en AM (% poids)	Adhésion PEHD/barrière (kN/m)	Adhésion après contact essence (kN/m)	Permeabilité à l'essence TF1 (mg/jour)	Permeabilité à l'essence M0 (mg/jour)
1R	EVOH	1,2	<0,25(a)			
2R	EVOH	1,2 (50% de PEGAM)	0,25			
3	PEHD	0,1 à 0,2	0,5		39,6	
4	PEHD	0,4	1,2			6,2
5	PEHD	0,7	2,1			
6	PEHD	1,2	3,3	2,1(d)	34,6	
7	PEHD	1,7	>2,5(b)			
8	PEHD	1,2	4,1(c)		11,3	
9R	couche intermé- diaire	1,2	2,4(c)			
10	PEHD	1,7	3,4	3,7 (vapeur)(e) 2,7 (liquide)(e)	80	25
11	PEHD	1,7 (20% de PEGAM)	5,6	6,4 (vapeur)(e) 4,4 (liquide)(e)	81	22

(a): adhésion insuffisante pour pouvoir être mesurée;  
 (b): les éprouvettes ne peuvent être déterminées: rupture cohésive au niveau de la couche de PEHD;  
 (c): vitesse de traction: 50 mm/min.;

(d): essence de type TF1;  
 (e): essence de type M0.

RE VENDICATIONS

- 1 - Corps creux multicouche en matière thermoplastique, comprenant au moins une couche comprenant une résine barrière, adjacente à au moins une couche constituée d'un mélange comprenant au moins une polyoléfine et au moins une polyoléfine fonctionnalisée, caractérisé en ce que ladite polyoléfine fonctionnalisée comprend des unités monomériques fonctionnelles choisies parmi les acides carboxyliques, les diacides carboxyliques et les anhydrides correspondants auxdits diacides.  
5
- 2 - Corps creux multicouche selon la revendication 1, réalisé par coextrusion-soufflage.  
10
- 3 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine barrière est un copolymère statistique d'éthylène et d'alcool vinylique.  
15
- 4 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la polyoléfine est un polyéthylène de haute densité.  
15
- 5 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les unités monomériques fonctionnelles proviennent de la copolymérisation ou du greffage d'anhydride maléique.  
20
- 6 - Corps creux multicouche selon la revendication 5 dans lequel la polyoléfine est un polyéthylène et la polyoléfine fonctionnalisée est un polyéthylène greffé au moyen d'anhydride maléique.  
25
- 7 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en unités monomériques fonctionnelles de la polyoléfine fonctionnalisée est supérieure ou égale à 0,7 % en poids et inférieure ou égale à 15 % en poids.  
25
- 8 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en polyoléfine fonctionnalisée dans le mélange est supérieure ou égale à 0,5 % en poids et inférieure ou égale à 20 % en poids.  
30
- 9 - Corps creux multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué de trois couches: une couche comprenant une résine

barrière, et deux couches adjacentes, constituée chacune d'un mélange comprenant au moins une polyoléfine et au moins la polyoléfine fonctionnalisée.

10 - Corps creux multicoche selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous forme d'une tubulure de remplissage pour réservoir à carburant.

REPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 556598  
FR 9803571

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie		
X	EP 0 638 749 A (VICTAULIC PLC) 15 février 1995 * colonne 1, ligne 21 - ligne 30; revendications * * colonne 5, ligne 36 - ligne 49 *	1-6,9,10
X	EP 0 742 236 A (ATOCHEM ELF SA) 13 novembre 1996 * page 5, ligne 17 - ligne 18; revendications 1,5,6 *	1-6,9,10
X	EP 0 514 548 A (SHOWA DENKO KK) 25 novembre 1992 * page 7, ligne 25 - ligne 29; revendications 1,2; exemples; tableaux * * page 8, ligne 2 - page 13, ligne 22 *	1-6,9,10
A	DE 26 08 112 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9 septembre 1976 * page 3, alinéa 4; revendications 6-8; exemple 13 * * page 8, ligne 1 - ligne 21 *	7,8
X	US 4 254 169 A (SCHROEDER GEORGE O) 3 mars 1981 * colonne 2, ligne 41 - colonne 3, ligne 17; revendications 1,2,5,7,14 *	1,3-10
X	EP 0 518 354 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 16 décembre 1992 * page 2, ligne 3 - ligne 7; revendications 1-4,13; exemples; tableaux * * page 3, ligne 42 - page 4, ligne 2 * * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 13 *	1,2,4-10
		-/-
1	Date d'achèvement de la recherche 2 décembre 1998	Examinateur Pamies Ollie, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFA 556598  
FR 9803571

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US RE34537 E (DEYRUP EDWARD J) 8 février 1994	1-3, 5, 6, 9
A	* revendications 1, 6, 12, 13; exemples *	4, 7, 8
X	EP 0 035 392 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 9 septembre 1981 * page 14, ligne 5 - page 16, ligne 17; revendications; exemples *	1-10
X	EP 0 016 617 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 1 octobre 1980 * page 12, ligne 25 - page 13, ligne 27; revendications; exemples *	1-10
X	EP 0 731 308 A (ATOCHIM ELF SA) 11 septembre 1996 * page 2, ligne 2 - ligne 5; exemples *	1, 5, 6, 10
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)		
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	2 décembre 1998	Pamies Oille, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**